Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Phosphine und Arsine

von Wilhelm Krahe

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock • 1900

Zur Kenntnis

der

tertiären aromatischen Phosphine

und Arsine.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Krahe

aus Caster.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1900.

Referent: Herr Prof. Dr. Stoermer

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

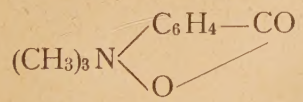
Einleitung.

Das Betain wurde bekanntlich fast gleichzeitig von Scheibler und Liebreich entdeckt. Ersterer fand es natürlich gebildet im Safte der Zuckerrüben vor, wogegen es Liebreich als sekundäres Zersetzungsprodukt des als Protagon bezeichneten Gehirnbestandteiles erhielt und ihm den Namen Oxyneurin beilegte. Beide Chemiker stellten es später auch syntetisch dar durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin.

Von der Ansicht ausgehend, dass das Betain als dreifach methyliertes Glykokoll $C_2H_2(CH_3)_3NO_2$ aufzufassen sei, gelang es P. Griess[1], dasselbe durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Glykokoll zu erhalten.

Auch Stickstoffbetaine mit aromatischem Radikal lassen sich darstellen, z. B. das

Trimethylbenzbetain[2]



und das

Trimethylanisbetain

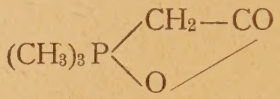
$C_8H_6N(CH_3)_3O_3$

[1]) Chem. Centralblatt 1875, 787.

[2]) Ber. VI. 586.

die durch Einwirkung von Amidobenzoësäure auf Jodmethyl resp. Amidoanissäure auf Jodmethyl entstanden.

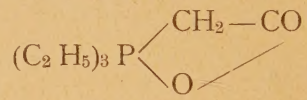
Von A. H. Meyer[1] wurde das Betain der Phosphorreihe



erhalten. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin.

Von Phosphorbetainen der aliphatischen Reihe sind bis jetzt noch ausser dem vorher erwähnten das Hofmann'sche[2]

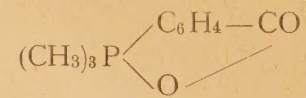
Triäthylphosphorbetain



bekannt.

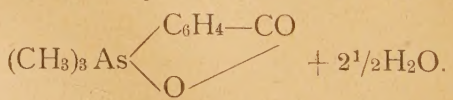
Ein Phosphorbetain mit einem aromatischen Radikal erhielten zuerst Michaelis und L. Czimatis[3] im

Trimethylphosphorbenzbetain



und auf die gleiche Weise Klatt[4] das erste Arsenbetain, nämlich das

Trimethylarsenbenzbetain

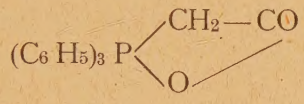


---

[1]) Ber. IV, 734.
[2]) Jahresber. f. Ch. 1862, 333.
[3]) Ber. XV, 2018.
[4]) Inaug. Diss. Rostock, 1893.

Ein solches mit 3 aromatischen Radikalen wurde von A. Michaelis und von Gimborn[1] im

Triphenylphosphorbetain



erhalten.

Hieran anschliessend, sind noch verschiedene analoge Betaine erhalten worden, denen sich in letzter Zeit eine neue Gruppe von Betainen, die von A. Michaelis und Köhler als Ketobetaine bezeichnet werden, anreiht.

Dieselben wurden erhalten durch Addition von halogenierten Ketonen an tertiäre Phosphine und Arsine und Behandeln der Additionsprodukte mit Natronlauge.

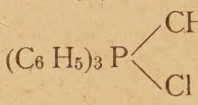
Ebenso wie die tertiären aromatischen Phosphine und Arsine durch Addition von Halogenalkylen oder anderen organischen Halogenverbindungen leicht in quarternäre, sog. Phosphonium- oder Arsonium-Verbindungen überzugehen vermögen, so vereinigen sie sich auch mit den Monohalogenderivaten der Ketone unter Bildung quarternärer Phosphonium- resp. Arsonium-Verbindungen.

Solche Verbindungen sind in der Phosphorreihe zuerst von A. Michaelis und Köhler, in der Arsenreihe von E. Weiss dargestellt worden.

---

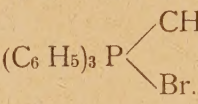
[1]) Inaug. Diss. Rostock, 1891.

So erhielten Erstere durch Erhitzen von Triphenylphosphin mit Monochloraceton bei bestimmter Temperatur das Triphenylacetonylphosphoniumchlorid[1]



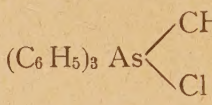
aus Triphenylphosphin mit Monobromacetophenon das

Triphenylphenacylphosphoniumbromid



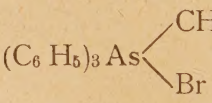
Weiss[2] stellte das

Triphenylacetonylarsoniumchlorid



und das

Triphenylphenacylarsoniumbromid



dar.

Diese eben erwähnten Additionsprodukte unterscheiden sich aber wesentlich von den eigentlichen Phosphoniumverbindungen durch ihr eigenthümliches Verhalten feuchtem Silberoxyd, Natronlauge resp. wässriger Alkalikarbonatlösung gegenüber.

Während bei den eigentlichen Phosphoniumverbindungen das Halogen nur durch Einwirkung von feuchten Silberoxyd ersetzbar ist, wird bei den von

---

[1]) Michaelis u. Köhler, Ber. 32, 1566.

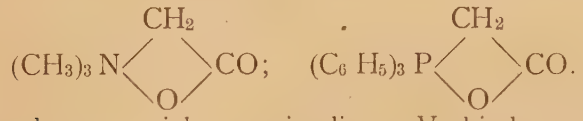
[2]) Inaug. Diss. Rostock, 1899.

A. Michaelis und Köhler erhaltenen Körpern schon durch Kali, ja auch ebenso leicht durch Alkalikarbonat das Hydroxyd gebildet.

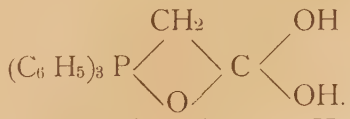
Diese leichte Ersetzbarkeit des Halogens durch die Einwirkung von Natronlauge weisen nun auch die bereits bekannten halogenwasserstoffsauren Salze der Phosphorbetaine auf.

Wegen dieses an die Phosphorbetaine eng sich anschliessenden Verhaltens erscheint es gerechtfertigt, den aus oben erwähnten Körpern dargestellten freien Basen auch die Constitution eines Betains zukommen zu lassen.

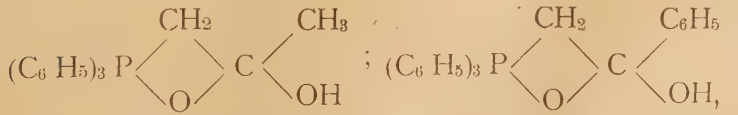
Die normalen Betaine bilden bekanntlich im freien Zustande viergliedrige, durch Sauerstoff geschlossene Ringe:



Denkt man sich nun in diesen Verbindungen das Sauerstoffatom der COgruppe hydroxyliert, so würde man erhalten:

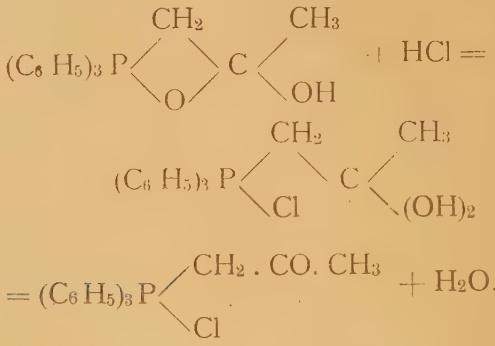


Je nachdem nun hier eine der Hydroxylgruppen durch ein Methyl, Phenyl u. s. w. ersetzt ist, gelangt man zu folgenden Verbindungen:



welche von A. Michaelis und Köhler als Ketobetaine bezeichnet wurden.

Behandelt man die Ketobetaine mit entsprechenden Säuren, so erhält man die Salze derselben. Bei dieser Salzbildung wird jedoch der Ring unter Addition von 1 Mol. Säure und Austritt von 1 Mol. Wasser wieder gesprengt.



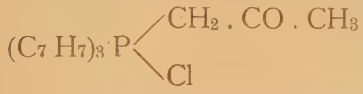
Ausser diesen freien Betainen wurden dann auch noch von ebendenselben die salzsauren, brom- und jodwasserstoffsauren Salze dargestellt, welche sämmtlich gut krystallisieren, und deren Löslichkeit im Wasser von der Chlor- zur Jodverbindung abnimmt.

Da die Additionsprodukte der Monohalogenderivate der Ketone an die tertiären Phosphine und Arsine des Toluols noch nicht dargestellt sind, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Herstellung und untersuchte deren Derivate.

Experimenteller Teil.

Phosphor-Ketobetaine.

Salzsaures Tritolylmethylphosphorketobetain Tritolylacetonylphosphoniumchlorid.



Erhitzt man molekulare Mengen Tritolylphosphin und Monochloraceton im geschlossenen Rohre 5 Stunden lang im Wasserbade auf 85° C, so erhält man das salzsaure Tritolylmethylphosphorketobetain. Aus dem anfangs verflüssigten Gemisch scheidet sich allmählich das salzsaure Betain in büscheligen Nadeln ab. Nach dem Erkalten zieht man mit siedendem Benzol, nachher mit Äther aus und krystallisiert aus wenig Alkohol und Äther um, woraus es sich in langen büscheligen Nadeln abscheidet. Das Salz schmilzt bei 245° C unter Bräunung. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1975 g Substanz ergaben

0,5245 g CO_2, entsprechend 72,42 % C.

0,1215 g H_2O, entsprechend 6,83 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,63 %	72,42 %
H = 6,55 %	6,83 %

Phosphorbestimmung.

0,1890 g Substanz ergaben
0,054 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 7,97 % P.

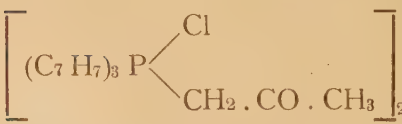
Berechnet:	Gefunden:
P = 7,81 %	7,97 %

Chlorbestimmung.

0,1730 g Substanz ergaben
0,0620 g Ag Cl = 8,84 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,95 %	8,84 %

Das Platindoppelsalz



Erwärmt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit Platinchloridlösung, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, gelinde, so scheidet sich beim Erkalten das Platindoppelsalz in rotgelben Krystallen ab. Nachdem die Lösung abfiltriert ist, wird der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, um etwa noch anhängendes, unverändert gebliebenes salzsaures Tritolylphosphorketobetain zu entfernen, worauf mit Wasser ausgewaschen wird. Das Platindoppelsalz ist wenig löslich in Alkohol und Wasser und schmilzt unter Bräunung bei 220° C.

Platinbestimmung.

0,3020 g Substanz ergaben:

0,0523 g Platin = 17,31 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,24 %	17,31 %.

Das Goldsalz

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}CH_2 \cdot CO \cdot CH_3\\ Cl\end{matrix} \cdot AuCl_3$$

Tropft man in die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes Goldchloridlösung, so fällt das Golddoppelsalz in filzigen Nädelchen aus, die in Alkohol und Wasser schwer löslich sind und bei 164° C unter Bräunung schmelzen.

Goldbestimmung.

0,2933 g Substanz ergaben:

0,0826 g Au, entsprechend 28,11 % Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 28,16 %	28,11 %

Das salpetersaure Salz

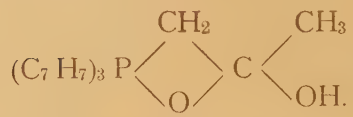
scheidet sich beim Zusammenbringen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit stark verdünnter Salpetersäure aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in langen Nadeln, die bei 114° C schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,3065 g Substanz gaben bei einem Barometerstande von 766 mm und 22° C 9,4 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 3,5 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,30 %	3,50 %.

Tritolylmethylphosphorketobetain.



Das freie Tritolylmethylphosphorketobetain erhält man aus der alkoholischen Lösung des Chlorides vermittelst Natronlauge oder wässrigen Natriumkarbonats. Zuerst fällt ein öliges Produkt aus, welches nach längerer Zeit, bei Wasserzusatz schneller, krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisierung desselben aus verdünntem Alkohol gelangt man zu einem reinen, in glänzenden zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierenden Betain. Dasselbe schmilzt bei 107° C. Es ist ein gegen Lackmusfarbstoff fast neutraler Körper, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol, Äther ziemlich leicht löslich ist. Behandelt man das Betain mit Säuren, so erhält man die entsprechenden Salze derselben.

Phosphorbestimmung.

0,2635 g Substanz ergaben:
0,0800 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 8,45 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 8,20%	8,45%

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1895 g Substanz ergaben:
0,5276 g CO_2, entsprechend 75,93 % C.
0,1270 g H_2O, entsprechend 7,43 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,19%	75,93%
H = 7,14%	7,43%

Jodwasserstoffsaures Tritolylmethylphosphorketobetain.

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}CH_2 \cdot CO \cdot CH_3\\ J\end{matrix}$$

Die alkoholische Lösung des Chlorides wurde mit einem Überschuss von Jodkaliumlösung etwa 30 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Es erfolgte dann eine Umsetzung, die durch die Formel ausgedrückt wird:

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}Cl\\ CH_2 \cdot CO \cdot CH_3\end{matrix} + KJ =$$

$$= (C_7H_7)_3P\begin{matrix}J\\ CH_2 \cdot CO \cdot CH_3\end{matrix} + KCl.$$

Bei Zusatz von Wasser oder besser jodkaliumhaltigem Wasser wurde ein krystallinischer Niederschlag des Jodides erhalten. Von diesem wurde die Flüssigkeit abfiltriert, worauf der Rückstand auf dem Filter durch Auswaschen mit kaltem Wasser von dem anhängenden Chlor- und Jodkalium befreit wurde. Die getrocknete Substanz bestand aus kleinen, ein wenig gefärbten Nädelchen, die bei 189° C schmolzen. Der qualitative Nachweis zeigte, dass eine jodhaltige Verbindung vorlag. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Jodbestimmung.

0,1730 g Substanz ergaben:
0,0840 g AgJ, entsprechend 26,23% J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 26,02 %	26,23 %.

Bromwasserstoffsaures Tritolylmethylphosphorketobetain.

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}Br.\\ CH_2 . CO . CH_3\end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde ganz entsprechend der Darstellungsweise des Jodides erhalten, indem die alkoholische Lösung des Chlorides mit Bromkaliumlösung im Überschuss gekocht wurde. Nachdem dann das Bromid mit bromkaliumhaltigem Wasser ausgefällt war, wurde die Lösung abfiltriert und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen, um ihn von anhängendem Brom- und Chlorkalium zu befreien. Die getrocknete Substanz, die aus kleinen Nädelchen bestand, schmolz unter Bräunung bei 209°—210° C. Der qualitative Nachweis mit Chloroform und Chlorwasser zeigte, dass eine bromhaltige Verbindung vorlag. Das Bromid ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger löslich in Wasser und unlöslich in bromkaliumhaltigem Wasser.

Brombestimmung.

0,2210 g Substanz ergaben:
0,0940 g Ag Br, entsprechend 18,09 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 18,14 %	18,09 %

Salzsaures Tritolylphenylphosphorketobetain.
Tritolylphenacylphosphoniumchlorid.

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}Cl\\ CH_2 . CO . C_6H_5.\end{matrix}$$

Die Einwirkung von Monochloracetophenon auf Tritolylphosphin verläuft ganz analog der des Chloracetons

auf Tritolylphosphin. Erwärmt man molekulare Mengen Monochloracetophenon und Tritolylphosphin eine Stunde lang im geschlossenen Rohre auf 90° C, so tritt Verflüssigung ein, und schliesslich erstarrt alles zu einer krystallinischen Masse. Diese wird nun zuerst mit Benzol und nachher mit Äther ausgezogen. Es hinterbleibt ein weisses Krystallmehl, welches aus Alkohol und Äther umkrystallisiert wird. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung sind dieselben, wie die des salzsauren Tritolylmethylphosphorketobetains. Das Tritolylphosphorphenacylchlorid schmilzt unter Bräunung bei 226° C.

Chlorbestimmung.

0,1770 g Substanz ergaben:
0,0565 g $AgCl$ = 7,85 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 7,74 %	7,85 %

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1410 g Substanz ergaben:
0,3910 g CO_2 = 75,55 % C.
0,0810 g H_2O = 6,38 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,89 %	75,55 %
H = 6,10 „	6,38 „

Phosphorbestimmung.

0,2995 g Substanz ergaben:
0,0745 g $Mg_2P_2O_7$ = 6,94 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 6,76 %	6,94 %

Das Platindoppelsalz.

$$\left[(C_7H_7)_3P\begin{matrix}Cl\\ CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

Versetzt man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung, so scheidet sich sofort ein gelbroter Niederschlag des Platindoppelsalzes ab. Derselbe krystallisiert aus mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol in gelblichroten Nadeln, die bei 240° C unter Bräunung schmelzen.

Platinbestimmung.

0,3593 g Substanz ergaben:
0,0563 g Platin, entsprechend 15,66 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 15,47 %	15,66 %

Das Goldsalz.

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}Cl\\ CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_5\,.\,AuCl_3.\end{matrix}$$

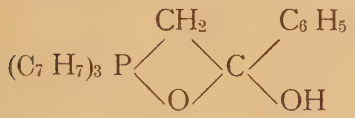
Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man das salzsaure Salz in Alkohol löst und eine mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von Goldchlorid zugiebt. Beim Erkalten scheidet es sich in feinen citronengelben Nädelchen ab, welche bei 156° C unter Zersetzung schmelzen.

Goldbestimmung.

0,3570 g Substanz ergaben:
0,0900 g Gold, entsprechend 25,21 % Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 25,10 %	25,21 %

Tritolylphenylphosphorketobetain.



Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorides mit Natronlauge, so scheidet sich das Betain sofort als langsam erstarrendes Öl ab. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert es in glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 177° C unter Bräunung schmelzen. Es ist ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Äther, Benzol ziemlich leicht löslicher Körper, der sich gegen Lackmusfarbstoff fast neutral verhält und Phenaphtaleinlösung keine Färbung erteilt. — Behandelt man das Betain mit Säuren, so giebt es die entsprechenden Salze.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1538 g Substanz ergaben:
0,4455 g CO_2, entsprechend 79 % C.
0,0960 g H_2O, entsprechend 6,93 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,09 %	79, %
H = 6,59 „	6,93 „

Phosphorbestimmung.

0,2795 g Substanz ergaben:
0,0735 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 7,33 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 7,04 %	7,33 %

Bromwasserstoffsaures Tritolylphenylphosphorketobetain.

Tritolylphenacylphosphoniumbromid.

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}Br\\ CH_2 . CO . C_6H_5\end{matrix}.$$

Das bromwasserstoffsaure Salz wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung des Betains mit wässriger Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler erhalten. In der Kälte schied sich das Salz, schneller bei Zusatz von bromkaliumhaltigem Wasser in feinen Nädelchen ab. Dieselben wurden abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Bromid ist ein in Alkohol leicht, in Wasser weniger, in bromkaliumhaltigem Wasser unlöslicher Körper, der bei 248° C unter Bräunung schmilzt.

Brombestimmung:

0,2160 g Substanz ergaben:
0,0800 g Ag Br, entsprechend 15,67 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 15,90 %	15,67 %

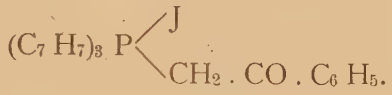
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2533 g Substanz ergaben:
0,6430 g CO_2 = 69,20 % C.
0,1310 g H_2O = 5,72 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,18 %	69,20 %
H = 5,56 „	5,72 „

Jodwasserstoffsaures Tritolylphenylphosphorketobetain.

Tritolylphenacylphosphoniumjodid.



Kocht man die alkoholische Lösung des Tritolylphenacylphosphoniumchlorids 20 Minuten lang mit wässriger Jodkaliumlösung am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten, schneller beim Verdünnen mit Wasser, das jodwasserstoffsaure Salz in feinen Nädelchen ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, schmelzen sie unter Bräunung bei 236° C. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind fast dieselben, wie die beim bromwasserstoffsauren Salze.

Jodbestimmung.

0,2075 g Substanz ergaben:
0,0890 g Ag J, entsprechend 23,18 % J.

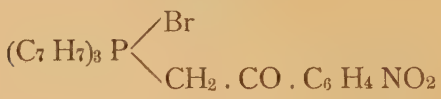
Berechnet:	Gefunden:
J = 23,09 %	23,18 %.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1790 g Substanz ergaben:
0,4150 g CO_2, entsprechend 63,18 % C.
0,0850 g H_2O, entsprechend 5,27 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,27 %	63,18 %
H = 5,09 „	5,27 „

Bromwasserstoffsaures Tritolylnitrophenylphosphorketobetain.



Dieses Präparat wurde erhalten durch Erhitzen molekularer Mengen von Tritolylphosphin und Bromnitroacetophenon im geschlossenen Rohre im Wasserbade auf 90° C. Aus dem anfangs verflüssigten Gemisch scheidet sich bald das Tritolylnitrophenacylphosphoiumbromid in Form einer krystallinischen Masse ab, die, durch wiederholtes Ausziehen mit Benzol gereinigt, ein weisses Pulver hinterlässt, das aus Alkohol und Äther in sehr feinen, seidenglänzenden Nädelchen, die den Eindruck von flockigen Massen machten, krystallisierte. Das Tritolylnitrophenacylphosphoniumbromid ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und unlöslich in Äther. Es schmilzt bei 154° C.

Brombestimmung.

0,2490 g Substanz ergaben:
0,0850 g Ag Br, entsprechend 14,52 % Br.

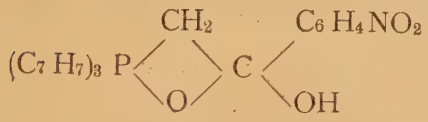
Berechnet:	Gefunden:
Br = 14,59 %	14,52 %

Stickstoffbestimmung.

0,2580 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 759 mm und 17° C 6,4 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 2,84 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,73 %	2,84 %

Tritolylnitrophenylphosphorketobetain.



Behandelt man das Tritolylnitrophenacylphosphoniumbromid in alkoholischer Lösung mit Natronlauge oder wässriger Alkalikarbonatlösung, so erhält man das freie Betain. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in feinen, hellgelben Blättchen, die bei 195° C unter Bräunung schmelzen. Das Betain stellt einen in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht löslichen, in Wasser fast unlöslichen Körper dar, der sich gegen Lackmusfarbstoff neutral verhält, Phenolphtaleinlösung keine Färbung erteilt und, mit den entsprechenden Säuren behandelt, die betreffenden Salze derselben liefert.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2225 g Substanz ergaben:
0,5850 g CO_2, entsprechend 71,68 % C.
0,1200 g H_2O, entsprechend 5,99 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,75 %	71,68 %
H = 5,77 „	5,99 „.

Stickstoffbestimmung.

0,2840 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° C und einem Barometerstande von 777 mm 6,9 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 2,85 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,88 %	2,85 %.

Tritolylamidophenacylphosphoniumchlorid.

$$(C_7H_7)_3P\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_2 . CO . C_6H_4NH_2\end{matrix}$$

Zur Darstellung des Tritolylamidophenacylphosphoniumchlorides erwärmte ich zunächst molekulare Mengen von Chloramidoacetophenon mit Tritolylphosphin im geschlossenen Rohre im Wasserbade auf 95° C. Da hierbei keine Reaktion wahrgenommen werden konnte, wurde das Gemisch kurze Zeit im Ölbade auf 150° C erhitzt. Es entstand ein dunkelbraunes Reaktionsprodukt, das bei näherer Untersuchung auf eine Verkohlung der Substanz hinwies. Ähnliche Versuche, ausgeführt durch Erhitzen einer Benzollösung der Substanzen im Schiessrohre auf 150° C, verliefen ebenfalls erfolglos.

Endlich gelang es mir, das Tritolylamidophenacylphosphoniumchlorid auf folgende Weise zu erhalten:

Berechnete Mengen von Chloramidoacetophenon wurden in alkoholischer Lösung mit Tritolylphosphin im Überschuss in einem Erlenmeyer-Kölbchen bei aufgesetztem Rückflusskühler 5 Stunden lang auf dem Asbestteller zum Sieden erhitzt. Es resultierte eine gelbliche Flüssigkeit, welche, auf dem Wasserbade eingeengt, im Schiessrohr eben auf 150° C erhitzt wurde. Beim Erkalten, schneller beim Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit schied sich die Amidoverbindung in kleinen, ein wenig gefärbten Kryställchen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, zersetzten sie sich unter Bräunung bei 276° C. Das Tritolylamidophenacylphosphoniumchlorid ist leicht löslich in

Wasser, Alkohol und Salzsäure, schwer löslich in Benzol, aber unlöslich in Äther.

Chlorbestimmung.

0,2540 g Substanz ergaben:
0,0750 g Ag Cl, entsprechend 7,30 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 7,49 %	7,30 %.

Stickstoffbestimmung.

0, 2200 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 12° C und einem Barometerstand von 768 mm 5,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 2,80 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,95 %	2,80 %.

Über die Einwirkung von Monochloraceton und Monochloracetophenon auf Diäthyltolylphosphin.

Salzsaures Diäthyltolylmetylphosphorketobetain.

$$C_7H_7(C_2H_5)_2P\begin{matrix}CH_2 . CO . CH_3\\ Cl.\end{matrix}$$

Bringt man molekulare Mengen von Diäthyltolylphosphin und Monochloraceton zusammen und mischt dieselben durch Schütteln innig, so tritt plötzlich unter

starker Wärmeentwicklung sehr stürmische Reaktion ein, wobei das Reaktionsprodukt sich braun färbt. Um diese allzu heftige Reaktion und die Färbung des Präparates zu verhindern, wurde das Diäthyltolylphosphin mit wasserfreiem Äther verdünnt und alsdann mit der berechneten Menge Monochloraceton versetzt. Nach einiger Zeit trat Reaktion ein, welche durch geringe Wärmezufuhr beendet wurde. Hierbei schied sich das salzsaure Diäthyltolylmethylphosphorketobetain als dickflüssiges Öl ab, welches, mit Wasser aufgenommen, durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther, um es vom überschüssigen Monochloraceton oder Diäthyltolylphosphin zu befreien, gereinigt wurde. Nach Verdampfung des Wassers hinterblieb das salzsaure Diäthyltolylmethylphosphorketobetain als fast farbloses, dickflüssiges Öl, welches auf keinerlei Weise krystallisiert erhalten werden konnte. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Da das salzsaure Diäthyltolylmethylphosphorketobetain nicht analysenrein erhalten werden konnte, wurde es in das Platindoppelsalz übergeführt und als solches analysiert.

Das Platindoppelsalz.

$$\left[C_7 H_7 (C_2 H_5)_2 P \begin{matrix} Cl \\ CH_2 . CO . CH_3 \end{matrix} \right]_2 Pt\,Cl_4.$$

Man erhält diese Platindoppelverbindung als fleischfarbenen Niederschlag, wenn man eine alkoholische Lösung des Chlorides mit Platinchloridlösung versetzt.

Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Alkohol ausgewaschen, um anhaftendes Platinchlorid zu entfernen. Das Platindoppelsalz ist unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, leichter löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Aus einer solchen Lösung krystallisiert dann das Diäthyltolylmethylphosphoniumplatinchlorid in schönen rotgelben Nadeln, die bei 178° C unter Zersetzung schmelzen, aus.

Platinbestimmung.

0,3538 g Substanz ergaben:
0,0788 g Platin, entsprechend 22,27 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,09 %	22,27 %

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1395 g Substanz ergaben:
0,1935 g CO_2, entsprechend 37,82 % C.
0,0665 g H_2O, entsprechend 5,29 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 38,10 %	37,82 %
H = 4,98 %	5,29 %.

Das Pikrat.

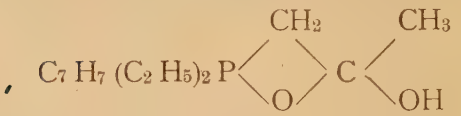
Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung von salzsaurem Diäthyltolylmethylphosphorketobetain mit einer wässrigen, concentrierten Lösung von Pikrinsäure ab. Aus wenig verdünntem Alkohol krystallisiert es in derben, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 127° C.

Stickstoffbestimmung.

0,2455 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 22° C und einem Barometerstand von 766 mm 18,6 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 8,65 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,41 %	8,65 %.

Diäthyltolylmethylphosphorketobetain.



Behandelt man die wässrige Lösung des salzsauren Diäthyltolylmethylphosphorketobetains mit wässrigem Natriumkarbonat oder Kalilauge, so scheidet sich das freie Betain als dickes, fast farbloses Öl ab. Dasselbe wird mit Äther aufgenommen und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach Absaugung des Äthers mittelst Saugpumpe im Exssikkator hinterblieb das Betain als schwachgelbes Öl, welches durch mehrtägiges Saugen krystallisiert erhalten wurde. Das krystallisierte Betain ist sehr hygroskopisch und zerfliesst sofort beim Liegen an der Luft. Es schmilzt bei 75° C und ist ein gegen Lackmusfarbstoff neutraler Körper, der in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,3130 g Substanz ergaben:

0,7530 g CO_2, entsprechend 65,61 % C.

0,2695 g H_2O, entsprechend 9,55 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,07 %	65,61 %
H = 9,13 %	9,55 %.

Phosphorbestimmung.

0,1550 g Substanz ergaben:

0,0685 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,32 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,20 %	12,32 %.

Diäthyltolylphenacylphosphoniumchlorid.

$$C_7H_7(C_2H_5)_2P\begin{matrix}CH_2 . CO . C_6H_5\\Cl\end{matrix}$$

Dasselbe wird in der gleichen Weise wie die Acetonverbindung dargestellt mit der Abänderung, dass man das Chloracetophenon zu dem unverdünnten Diäthyltolylphosphin giebt. Nach kurzer Zeit tritt unter Erwärmung Reaktion ein. Das entstandene Diäthyltolylphosphorphenacylchlorid wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und das Wasser verdampft. Es hinterbleibt ein dickflüssiges Öl, welches ebenfalls, wie die Chloracetonverbindung, nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie die der eben erwähnten Verbindung.

Das Diäthyltolylphosphorphenacylchlorid wurde in Form des Platindoppelsalzes analysiert.

Platindoppelsalz.

Die Platindoppelverbindung entsteht, wenn man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit

Platinchloridlösung versetzt. Sie fällt in kleinen rötlichgelben Nädelchen aus, die bei 173° C unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol und Wasser schwer löslich sind.

Platinbestimmung.

0,2780 g Substanz ergaben:
0,0540 g Platin, entsprechend 19,42 % Pt.

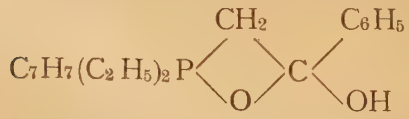
Berechnet:	Gefunden:
Pt = 19,36 %	19,42 %

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2220 g der getrockneten Substanz ergaben:
0,3680 g CO_2, entsprechend 45,13 % C.
0,1020 g H_2O, entsprechend 5,09 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,33 %	45,13 %
H = 4,77 „	5,09 „

Diäthyltolylphenylphosphorketobetain.



Das freie Betain erhält man aus der wässrigen Lösung des Diäthyltolylphosphorphenacylchlorids mittelst Kalilauge als dickflüssiges Öl. Dasselbe wird mit Äther aufgenommen und die Lösung durch Kaliumkarbonat getrocknet. Nach Abdunstung des Äthers hinterbleibt das Betain als ein fast farbloses Öl, welches sich der Analyse gemäss als ziemlich rein erwies. Es ist ein in Alkohol

und Äther leicht, in Wasser fast unlöslicher Körper, der sich gegen Lackmusfarbstoff neutral verhält und Phenolphtaleinlösung keine Färbung erteilt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2550 g Substanz ergaben:

0,6710 g CO_2, entsprechend 71,76 % C.

0,1895 g H_2O, entsprechend 8,25 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,09 %	71,76 %
H = 7,98 %	8,25 %

Phosphorbestimmung.

0,2095 g Substanz ergaben:

0,075 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 9,97 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,80 %	9,97 %

Arsen-Ketobetaine.

Salzsaures Tritolylmethylarsenketobetain. Tritolylacetonylarsoniumchlorid.

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}Cl\\ CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$$

Das salzsaure Tritolylmethylarsenketobetain bildet sich wie die analoge Phosphorverbindung. Erwärmt man molekulare Mengen Monochloraceton und Tritolylarsin im geschlossenen Rohr im Wasserbade auf 85° C, so tritt bald Verflüssigung ein, und schliesslich erstarrt alles zu einer krystallinischen Masse. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wird nun wiederholt mit Äther

behandelt, um eventuell nicht in Reaktion getretenes Tritolylarsin auszuziehen. Es hinterbleibt ein weisses körniges Pulver, welches aus Äther und Alkohol umkrystallisiert wird. Das Salz schmilzt unter Bräunung bei 170° C und stellt einen in Alkohol und Wasser leicht, in Benzol schwer, in Äther unlöslichen Körper dar.

Chlorbestimmung.

0,1950 g Substanz ergaben:
0,0630 g Ag Cl, entsprechend 7,99 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,05 %	7,99 %.

Kohlenstoff- und Wassertoffbestimmung.

0,1985 g Substanz ergaben:
0,4740 g CO_2, entsprechend 65,12 % C,
0,1120 g H_2O, entsprechend 6,26 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,38 %	65,12 %
H = 5,90 %	6,26 %.

Arsenbestimmung.

0,2635 g Substanz ergaben:
0,0920 g $Mg_2 As_2 O_7$, entsprechend 16,88 % As.

Berechnet:	Gefunden:
As = 17,02 %	16,88 %.

Das Platindoppelsalz.

$$\left[(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_2 \cdot CO \cdot CH_3\\ Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4.$$

Fügt man zur alkoholischen Lösung des salzsauren Tritolylmethylarsenketobetains die berechnete Menge

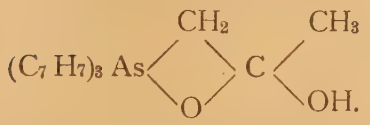
Platinchloridlösung, so fällt das Platindoppelsalz in gelben Blättchen aus. Dieselben sind schwer löslich in Wasser und Alkohol und schmelzen unter Zersetzung bei 205° C.

Platinbestimmung.

0,1440 g Substanz ergaben beim Veraschen im Sauerstoffstrom 0,0230 g Pt = 15,97 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 15,99 %	15,97 %.

Tritolylmethylarsenketobetain.



Behandelt man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge, so scheidet sich sofort das freie Betain ab. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert es in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 113° C schmelzen. Es ist ein gegen Lackmusfarbstoff und Phenolphtaleinlösung indifferenter Körper, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol, Äther ziemlich leicht löslich ist. Durch Zusatz der entsprechenden Säuren zum Betain werden leicht die betreffenden Salze derselben gebildet.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1565 g Substanz ergaben:

0,3905 g CO_2, entsprechend 68,05 % C.

0,9670 g H_2O, entsprechend 6,82 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,24 %	68,05 %
H = 6,39 %	6,82 %.

Arsenbestimmung.

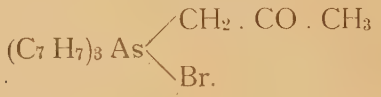
0,2210 g Substanz lieferten:

0,0800 g $Mg_2 As_2 O_7$ = 17,51 % As.

Berechnet:	Gefunden:
As = 17,77 %	17,51 %.

Bromwasserstoffsaures Tritolylmethylarsenketobetain

Tritolylacetonylarsoniumbromid.



Kocht man die alkoholische Lösung des freien Betains mit wässriger Bromwasserstoffsäure kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten, schneller auf Zusatz von bromkaliumhaltigem Wasser das bromwasserstoffsaure Salz in feinen Kryställchen ab. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert es in schönen Nädelchen, die bei 158°—159° C unter Bräunung schmelzen. Es ist nicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser und unlöslich in bromkaliumhaltigem Wasser.

Brombestimmung.

0,1035 g Substanz ergaben:

0,1400 g Ag Br, entsprechend 16,42 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 16,49 %	16,42 %.

Jodwasserstoffsaures Tritolylmethylarsenketobetain.

Tritolylacetonylarsoniumjodid.

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\J\end{matrix}$$

Das jodwasserstoffsaure Salz wird erhalten durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des salzsauren Tritolylarsenketobetains mit etwas mehr als der berechneten Menge wässriger Jodkaliumlösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Beim Verdünnen des Kolbeninhalts mit Wasser fällt das jodwasserstoffsaure Salz in kleinen Kryställchen aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Sie schmelzen unter Bräunung bei 144 ° C und sind in Alkohol leicht, in Wasser fast unlöslich. Die Jodbestimmung wurde durch direktes Fällen der heissen, mit Salpetersäure versetzten Lösung mit Silbernitrat ausgeführt.

Jodbestimmung.

0,2050 g Substanz ergaben:
0,0910 g Ag J, entsprechend 23,95 % J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 23,87 %	23,95 %

Salzsaures Tritolylphenylarsenketobetain.

Tritolylphenacylarsoniumchlorid.

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_5\\Cl\end{matrix}$$

Das salzsaure Tritolylphenylarsenketobetain wird, wie die entsprechende Chloracetonverbindung, durch

längeres Erhitzen des Tritolylarsins mit der berechneten Menge von Monochloracetophenon erhalten. Aus dem anfangs erweichenden Gemisch scheidet sich bald das Tritolylarsinphenacylchlorid in kleinen Kryställchen ab. Nach dem Erkalten zieht man wiederholt mit siedendem Äther aus und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystallaggregate aus Alkohol und Äther um. Das Tritolylarsinphenacylchlorid schmilzt bei 159° C und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die entsprechende Chloracetonverbindung.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2497 g Substanz ergaben:
0,6320 g CO_2, entsprechend 69 % C,
0,1330 g H_2O, entsprechend 5,91 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,25 %	69, %
H = 5,57 %	5,91 %.

Chlorbestimmung.

0,1160 g Substanz ergaben:
0,0340 g Ag Cl, entsprechend 7,15 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 7,06 %	7,15 %.

Das Platinsalz.

$$\left[(C_7H_7)_3As\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix}\right]_2 PtCl_4.$$

Trägt man in die alkoholische Lösung des Tritolylarsinphenacylchlorids Platinchloridlösung ein, so fällt

das Doppelsalz in kleinen gelben Nädelchen aus, die in Alkohol und Wasser schwer löslich sind und unter Zersetzung bei 210° schmelzen.

Bei der Platinbestimmung wurde das Salz vorsichtig in einem Rose'schen Tiegel verkohlt und alsdann am Gebläse erhitzt unter abwechselndem Einleiten eines Sauerstoff- und Wasserstoffstromes.

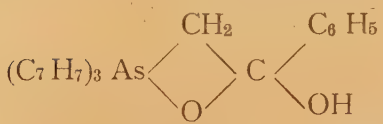
Platinbestimmung.

0,2015 g ergaben:

0,0290 g Pt, entsprechend 14,38 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 14,51 %	14,38 %.

Tritolylphenylarsenketobetain.



Das freie Betain wird aus dem Chloride mittelst Natronlauge in bekannter Weise erhalten. Wird die alkoholische Lösung des Betains in Wasser gegossen, so scheidet sich eine zähe, klebrige Masse ab. Nimmt man dieselbe in Alkohol auf, so scheidet sich, auf Zusatz von wenigen Tropfen Wasser, das Betain in glänzenden zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die bei 161° C schmelzen. Das Verhalten dieses Betains Lackmusfarbstoff und Säuren gegenüber, sowie die Löslichkeitsverhältnisse desselben sind die gleichen, wie beim Tritolylmethylarsenketobetain.

Arsenbestimmung.

0,2480 g Substanz ergaben:

0,0785 g $Mg_2 As_2 O_7$, entsprechend 15,30 % As.

Berechnet:	Gefunden:
As = 15,49 %	15,30 %.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2455 g Substanz ergaben:

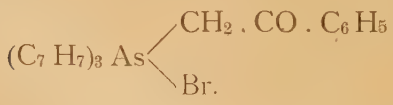
0,6450 g CO_2, entsprechend 71,64 % C.

0,1380 g H_2O, entsprechend 6,24 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,90 %	71,64 %
H = 5,99 „	6,24 „.

Bromwasserstoffsaures Tritolylphenylarsenketobetain.

Tritolylphenacylarsoniumbromid.



Das Tritolylphenacylarsoniumbromid erhält man durch Kochen der alkoholischen Lösung des Chlorides mit wässriger Bromkaliumlösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Versetzt man das Reaktionsgemisch mit stark verdünnter wässriger Bromkaliumlösung, so scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz nach kurzer Zeit in feinen Nädelchen ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 182° C zeigen. Sie sind leicht löslich in heissem, schwer

löslich in kaltem Wasser, leicht löslich auch in Alkohol, aber unlöslich in Äther.

Brombestimmung.

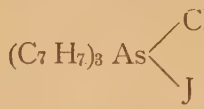
0,1670 g Substanz ergaben:

0,0580 g Ag Br, entsprechend 14,73 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 14,62 %	14,73 %.

Jodwasserstoffsaures Tritolylphenylarsenketobetain.

Tritolylphenacylarsoniumjodid.



Das Tritolylphenacylarsoniumjodid wird auf dieselbe Art dargestellt, wie das bromwasserstoffsaure Salz. Man erhitzt die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes kurze Zeit mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodkaliumlösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Beim Verdünnen des Kolbeninhalts mit Wasser krystallisiert das Jodid in kleinen Nädelchen aus, die durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser, um eventuell mit anhaftendes Chlor- und Jodkalium zu entfernen, gereinigt werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim bromwasserstoffsauren Salze. Das Jodid schmilzt unter Bräunung bei 148° C.

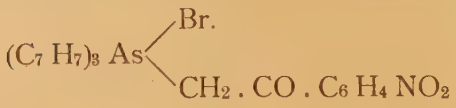
Jodbestimmung.

0,1680 g Substanz ergaben:

0,0670 g Ag J, entsprechend 21,54 % J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 21,38 %	21,54 %.

Tritolylnitrophenacylarsoniumbromid.



Zur Darstellung desselben rieb ich 3,5 g Tritolylarsin mit 2,5 g Bromnitroacetophenon in einer Reibschale zusammen und erwärmte dann das Gemisch in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade auf 90° C. Dabei verflüssigte sich dasselbe zunächst vollständig und erstarrte bei weiterem Erwärmen zu einer festen Masse. Dieselbe wurde nun wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen, um eventuell nicht in Reaktion getretenes Tritolylarsin resp. Bromnitroacetophenon zu entfernen. Es resultierte ein weisses Pulver. Dasselbe krystallisierte aus Alkohol und Äther in feinen, seidenglänzenden, sich leicht verfilzenden Nädelchen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt, nach mehrmaligem Umkrystallisieren desselben aus Alkohol und Äther, bei 165° C.

Das Tritolylnitrophenacylarsoniumbromid ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

Stickstoffbestimmung.

0,2380 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° C und einem Barometerstand von 758 mm 5,3 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 2,57 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,37 %	2,57 %.

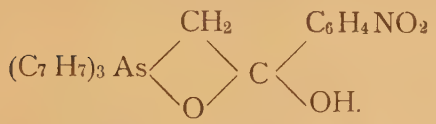
Brombestimmung.

0,1500 g Substanz ergaben:

0,0485 g Ag Br, entsprechend 13,73 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 13,51 %	13,73 %.

Tritolylnitrophenylarsenketobetain.



Das freie Betain, aus dem Bromid vermittelst Natronlauge in bekannter Weise erhalten, entspricht in seinen Löslichkeitsverhältnissen, wie auch in Salzbildung und seinem Verhalten Lackmusfarbstoff gegenüber vollkommen dem analogen Phosphorbetain. Aus wenig verdünntem Alkohol krystallisiert es in hellbraunen Blättchen, die bei 167° C unter Bräunung schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol.

Stickstoffbestimmung.

0,3250 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° C und einem Barometerstand von 766 mm 8 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 2,88 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,64 %	2,88 %.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2200 g Substanz ergaben:

0,5295 g CO_2, entsprechend 65,63 % C.

0,1090 g H_2O, entsprechend 5,50 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,78 %	65,63 %
H = 5,29 „	5,50 „.

Jodwasserstoffsaures Tritolylnitrophenylarsenketobetain.

Tritolylnitrophenacylarsoniumjodid.

Das jodwasserstoffsaure Salz erhält man aus dem Betain durch Behandeln der alkoholischen Lösung desselben mit verdünnter wässriger Jodwasserstoffsäure. Setzt man die Jodwasserstoffsäure concentriert und in grösserem Überschuss zu, so färbt sich die ganze Lösung braun, weil dann wahrscheinlich infolge complicierterer Einwirkung eine Jodabscheidung stattfindet. Das Jodid krystallisiert aus Alkohol und Äther in kleinen derben citronengelben Nadeln. Dieselben schmelzen unter Bräunung bei 137° C, sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,2105 g Substanz ergaben:

0,0780 g Ag J, entsprechend 20,02 % J.

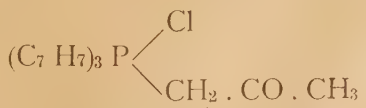
Berechnet:	Gefunden:
J = 19,87 %	20,02 %.

Über die Oxydation des salzsauren Tritolylmethylphosphorketobetains und des Tritolylphosphorphenacylchlorids.

Bei dem Versuche die CH_3-Gruppe des Tolyls im Diäthyltolylphenacylphosphoniumchlorid durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganats in die Carboxylgruppe zu verwandeln, erhielt ich als Oxydationsprodukt ein gelbliches Öl. Dieses bestand zum Teil aus Benzoësäure, welche ich daraus isolieren konnte. Der Hauptteil jedoch wurde nicht rein erhalten, da er durch entstandene Zersetzungsprodukte stark verunreinigt war. Die gebildete Benzoësäure veranlasste mich zu der Annahme, dass bei der Oxydation zuerst der Ketonrest in Reaktion tritt, was eine Spaltung des Diäthyltolylphosphorphenacylchlorids in Benzoësäure und Dimethyltolylphosphinoxyd hervorrufen konnte.

Da das salzsaure Tritolylmethylphosphorketobetain und das Tritolylphosphorphenacylchlorid den Vorzug haben, krystallisierende Verbindungen zu liefern, so suchte ich durch Oxydation dieser beiden Körper eine Bestätigung meiner Annahme.

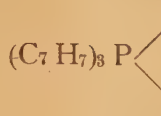
Oxydation des Tritolylmethylphosphorketobetains.



Bei der Ausführung dieser Oxydation war es mir vor allem daran gelegen, das Tritolylphosphinoxyd

nachzuweisen. Da sich in alkalischer Lösung das Betain unlöslich abschied, wurde die Oxydation in saurer, und zwar essigsaurer Lösung vorgenommen. Es wurde jedoch nur so viel Kaliumpermanganat angewandt, als zur Überführung einer CH_3 Gruppe in Carboxyl nötig ist. Zwecks Ausführung der Oxydation wurden 3 g salzsaures Tritolylmethylphosphorketobetain in 150 g Wasser gelöst, mit der erforderlichen Menge Essigsäure und der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt. Das Kaliumpermanganat wurde in Wasser, und zwar im Verhältnis 1 : 50 gelöst und nach und nach zu der essigsauren Lösung hinzugefügt. Erst wenn ein Teil zur Oxydation verbraucht war, und sich die Lösung nahezu entfärbt hatte, wurde ein neues Quantum hinzugethan. Nach zwei Stunden war die Oxydation, die bei einer Temperatur von $30^0 - 40^0$ C ausgeführt wurde, beendet. Die vom Braunstein abfiltrierte und durch Ausziehen desselben mit Alkohol gewonnene Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfung des Äthers hinterblieb ein Krystallmagma, welches vorwiegend aus Tritolylphosphinoxyd bestand. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt, lieferte es, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, das p. Tritolylphosphinoxydquecksilberchlorid, eine Verbindung, die bereits von Felix Ohm im Jahre 1891 dargestellt wurde.

Oxydation des Tritolylphenacylphosphoniumchlorids.



Die Oxydation des Tritolylphenacylphosphoniumchlorids wurde in derselben Weise ausgeführt, wie die obige.

Die nach Beendigung der Oxydation vom Braunstein abfiltrierte und durch wiederholtes Ausziehen desselben mit Alkohol erhaltene Flüssigkeit wurde mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, alsdann mit Äther ausgeschüttelt, wobei das Tritolylphosphinoxyd in Lösung ging. Nach Verdunstung des Äthers hinterblieb das Phosphinoxyd, welches, in Alkohol gelöst, mittelst Quecksilberchloridlösung in das p Tritolylphosphinoxydquecksilberchlorid übergeführt wurde, das bei 174° C. schmolz. Die alkalische Flüssigkeit, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, lieferte, nach Umkrystallisation des durch Verdunstung des Äthers hinterbleibenden Rückstandes aus Ligroin, reine Benzoësäure vom Schmelzpunkt 121° C.

Die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen führen zu dem Resultat, dass bei der Oxydation dieser Körper zuerst die Ketongruppe in Reaktion tritt, wodurch eine Spaltung dieser Verbindungen bedingt wird.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auszusprechen.